



KOREAN PATENT ABSTRACTS(KR)

Document Code:B1

(11) Publication No.1001501140000 (44) Publication.Date. 19980611

(21) Application No.1019950037880 (22) Application Date. 19951028

(51) IPC Code:

B01J 23/42

(71) Applicant:

KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

(72) Inventor:

JEONG, YEON SU

KIM, SEUNG SU

LEE, HWA UNG

NA, BYEONG GI

SONG, HYEONG GEUN

YANG, GI SEOK

(30) Priority:

(54) Title of Invention

CATALYST FOR DEHYDROGENATING VAPOR OF 2-PROPANOL AND METHOD OF DEHYDROGENATING VAPOR WITH THE SAME

(57) Abstract:

PURPOSE: A method is provided to shorten the time required for reduction by reducing a catalyst with an NaBH_4 aqueous solution and to reduce costs by injecting the aqueous solution of precious metals into fine holes of a carrier when preparing the catalyst.

CONSTITUTION: A catalyst for dehydrogenating 2-propanol is prepared by a method compounding an incipient wetness method and a reduction method with NaBH_4 . That is, the catalyst is prepared by injecting NaBH_4 aqueous solution into fine holes of a carrier, reducing and drying it after equally permeating an aqueous solution of chloride into the fine hole of the carrier. When preparing the catalyst, alumina or active carbon and precious metals are used. The precious metals are used about 3-10wt% based on the carrier weight. Two kinds of precious metals are used at a weight ratio of 10: 0- 0:10, and the sum of the metals is 1-10wt% based on the carrier weight.

COPYRIGHT 2000 KIPO

if display of image is failed, press (F5)

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)(51) Int. Cl.⁶

(11) 등록번호 특0150114

B01J 23/42

(21) 출원번호	특1995-037880	(65) 공개번호	특1997-020187
(22) 출원일자	1995년 10월 28일	(43) 공개일자	1997년 05월 28일

(73) 특허권자	한국과학기술연구원 김은영 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1
(72) 발명자	송형근 서울특별시 강남구 삼성동 78-4 청구아파트 101동 1003호 나병기 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 한국과학기술연구원내 아파트 9321 양기석 서울특별시 노원구 상계6동 740 주공아파트 204동 107호 이화웅 서울특별시 마포구 성산동 450 시영아파트 8동 501호 정연수 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1 한국과학기술연구원내 아파트 9811 김승수 경기도 성남시 수정구 태평3동 목화아파트 1동 406호
(74) 대리인	주성민

심사관 : 이태영

(54) 2-프로판올의 기상 탈수소화 반응용 촉매 및 이를 사용한 기상 탈수소화 방법

요약

본 발명은 루테늄, 백금 또는 그의 혼합물의 염화물의 수용액을 당체의 세공에 주입하여 균일하게 스며들게 한 후, NaBH₄ 수용액을 주입하여 환원시키고, 건조시킴으로써 제조되는 2-프로판올의 기상 탈수소화에 이용하기 위한 촉매를 제공한다. 또한, 본 발명은 상기 2-프로판올의 기상 탈수소화 반응 촉매를 반응 촉매로서 사용하고 모든 반응물을 기화시켜 반응기에 도입하는 화학 반응 열펌프를 2-프로판올의 기상 탈수소화 방법을 제공한다.

명세서

[발명의 명칭]

2-프로판올의 기상 탈수소화 반응용 촉매 및 이를 사용한 기상 탈수소화 방법.

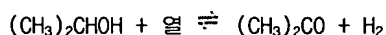
[발명의 상세한 설명]

본 발명은 화학 반응 열펌프 시스템에 적용되는 2-프로판올/아세톤/수소 반응계 중 흡열 반응계인 2-프로판올의 기상 탈수소화 반응에 사용하기 위한 활성 및 선택도가 우수한 촉매 및 그의 제조 방법과, 이 촉매를 사용한 2-프로판올의 기상 탈수소화 방법에 관한 것이다.

화학 반응 열펌프는 화학 반응을 이용하여 저온에서 열을 흡수하여 고온으로 방출하는 연속 시스템으로 열기관의 반대 개념으로 생각할 수 있다. 이는 폐열을 효과적으로 회수할 수 있는 좋은 방법으로서, 화학 반응의 반응열을 이용하므로 상변화가 없으며, 기계적 구동 부위가 없고, 화학 반응의 큰 에너지 밀도를 이용하며 또한 이용할 수 있는 온도 범위가 넓어 기존의 기계적 열펌프나 흡수/흡착식 열펌프에 비해 많은 장점을 가지고 있다. 이와 같은 화학 반응 열펌프를 실용화시키기 위해서는 반응의 가역성, 촉매, 반응 속도 등의 물리·화학적 문제를 해결해야 한다.

화학 반응 열펌프 시스템에 적용가능한 반응계의 대표적인 것으로는, 예를 들면 2-프로판올/아세톤/수소 반응계, 시클로헥산/벤젠/수소 반응계 등을 들 수 있다. 이 중 실용화 가능성이 특히 높은 것은 2-프로판올/아세톤/수소 반응계이다. 일반적으로 이 반응계는 비교적 저온(100℃ 이하)에서 열을 흡수하여 고온(200℃ 이상)에서 열 방출이 가능하며, 또한 반응이 안정하고 반응물과 생성물의 분리가 용이한 것으로 알려져 있으며, 특히 조작상의 위험이 적어 상업적으로 이용 가능성이 매우 높다. 또한 이 반응계는 공장에서 배출되는 폐열(∼100℃)을 이용하여 고온의 스팀을 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

2-프로판올/아세톤/수소 반응계의 반응 기구는 다음 식으로 나타내어진다.



상기 반응계에 있어서, 흡열 반응인 2-프로판올의 탈수소화 반응의 평형 전화율은 화학 반응 열펌프에 이용할 수 있는 온도인 60∼100℃에서는 2∼11% 정도로 매우 작은 데, 이는 저온에서의 흡열 반응이 열역학적으로 불리하다는 사실과 일치한다. 따라서 이렇게 낮은 전화율은 열펌프 구현에 큰 장애가 된다.

그러나, 열펌프의 주목적이 폐열의 회수에 있는 만큼, 일반적으로 공장이나 발전소에서 배출되는 폐열($\sim 100^{\circ}\text{C}$)을 흡열 반응에 이용하기 위해서는 이렇게 낮은 전화율을 감수하여 장치를 구성해야 한다.

100°C 이하의 저온에서 흡열 반응인 2-프로판올의 탈수소화 반응의 평형 전화율이 낮다는 문제를 해결하기 위해서는 선택성과 활성이 우수한 촉매를 사용하는 것이 필수적이다. 또한, 이 때 사용되는 촉매는 저온·저압에서 활성이 높고, 부반응이 없어야 하며, 내구성이 우수하고, 수명이 길고, 회수 및 재생이 용이해야 한다.

2-프로판올의 탈수소화 반응용 촉매로는 루테늄, 백금, 라니 니켈, 분말 니켈, 구리, 아연, 로듐, 이리듐, 팔라듐 등이 연구되어 왔다. 이 중에서 Cu, Zn, Ni 촉매는 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ 에서 좋은 반응 속도를 나타내며, 분말 니켈, 라니 니켈, Ru, Pt, Rh 촉매는 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 의 저온에서의 2-프로판올 탈수소화 반응에서 비교적 양호한 반응 속도를 나타내며, 특히 루테늄과 같은 백금은 저온에서의 2-프로판올의 탈수소화 반응용 촉매로서 유망한 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 일본국 공개 특허 제3-263550호에는 활성탄에 담지된 루테늄 촉매는 초기 반응 속도가 매우 우수하고 백금 촉매는 반응 생성물인 아세톤 흡착에 의한 반응 속도 저하에 영향을 적게 받는 것으로 기재되어 있다.

또한, 일본국 공개 특허 제03-263550호 및 제04-98054호에는 루테늄, 백금, 로듐, 및 분말 니켈 촉매를 이용한 2-프로판올/아세톤/수소 반응계 화학 반응 열펌프에 대해 기재하고 있다. 이 특허에 따르면, 82.4°C 이하의 온도에서 액상 탈수소화 반응이 수행되며, 루테늄, 로듐, 백금, 니켈의 순서로 반응 속도가 좋다고 보고되어 있다.

종래의 화학 반응 열펌프의 흡열 반응을 위한 2-프로판올 탈수소화 반응용 촉매들은 침전법에 의해 제조되거나, 또는 함침법에 의해 촉매를 제조하고 이를 소성한 후 수소로 환원시키는 방법에 의해 제조되어 왔으며, 이와 같이 침전법이나 함침법으로 제조된 촉매들은 낮은 온도에서 평형 전화율이 낮은 2-프로판올 탈수소화 반응을 위한 촉매로서 갖추어야 할 조건, 즉 저온 저압에서 활성이 높고, 부반응이 없어야 하며, 내구성이 우수하고, 수명이 길며, 회수 및 재생이 용이해야 한다는 점에서 여전히 개선의 여지가 많이 남아 있다.

더욱이, 종래의 화학 반응 열펌프의 흡열반응을 위한 2-프로판올 탈수소화 반응은 액상 반응으로 이루어졌으나, 이와 같은 액상 반응의 경우에는 반응물 중에 촉매가 담겨 있기 때문에 초기 반응 속도는 어느 정도 우수하나, 반응이 진행됨에 따라 아세톤의 농도가 반응물 중에서 계속 증가하기 때문에 반응 시간이 경과함에 따라 반응 속도가 현저히 감소하게 된다. 따라서, 반응 시간에 관계 없이 항상 일정한 반응 속도를 유지할 수 있는 새로운 2-프로판올 탈수소화 반응 방법이 요구되고 있다.

본 발명자들은 화학 반응 열펌프의 흡열 반응을 위한 2-프로판올 탈수소화 반응 및 이에 사용되는 촉매에 대하여 예의 연구를 거듭한 결과, 기존에 2-프로판올 탈수소화 반응용 촉매 제조에 사용되어 온 침전법이나 함침법에 이은 수소 환원법과는 달리, 초기 함침법(incipient wetness method)과 NaBH_4 를 이용한 환원법을 조합한 방법으로 촉매를 제조하면 활성 및 선택도 면에서 종래의 촉매를 능가하는 촉매가 얻어지며, 또한 지금까지는 액상 반응으로 수행되어 온 화학 반응 열펌프의 흡열 반응을 위한 2-프로판올 탈수소화 반응을 기상 반응을 수행하게 되면 2-프로판올 탈수소화 반응을 반응 시간에 관계 없이 항상 일정한 반응 속도로 유지시키면서 진행시킬 수 있다는 놀라운 사실을 발견하고, 이를 기초로 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

본 발명의 목적은 화학 반응 열펌프의 흡열 반응을 위한 2-프로판올의 기상 탈수소화 반응용 촉매 및 그의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 2-프로판올 기상 탈수소화 반응용 촉매를 사용하여 화학 반응 열펌프의 흡열 반응을 위한 2-프로판올 탈수소화 반응을 기상 반응으로 수행하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명에 따르면, 2-프로판올 탈수소화 반응용 촉매는 초기 함침법과 NaBH_4 를 이용한 환원법을 조합한 방법에 의해 제조된다. 구체적으로 말하자면, 본 발명에 따른 2-프로판올 탈수소화 반응용 촉매는 초기 함침법에 따라 귀금속의 염, 예를 들면 염화물의 수용액을 담체의 세공에 주입하여 균일하게 스며들게 한 후, NaBH_4 수용액을 주입하여 환원시키고, 건조시킴으로써 제조된다.

본 발명의 촉매 제조시, 담체로는 예를 들면 알루미나 또는 활성탄이 사용되고, 귀금속으로는 예를 들면 루테늄, 백금 및 이들의 혼합물이 사용된다. 귀금속은 담체의 중량을 기준으로 하여 3 내지 10 중량%의 양으로 사용되고, 2종의 귀금속이 사용되는 경우에는 2종의 금속을 10:90 내지 90:10의 중량비로 사용하되, 합한 양이 담체의 중량을 기준으로 하여 1 내지 10%가 되도록 한다.

귀금속은 염화물로서 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 루테늄의 경우에는 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 백금의 경우에는 K_2PtCl_4 를 수용액 상태로 사용한다.

NaBH_4 수용액의 농도는 0.013 내지 0.13몰인 것이 바람직하고, 주입 속도는 0.3 내지 1.0 ml/분인 것이 바람직하다.

본 발명에 따르면, 촉매의 제조 시간이 현저히 단축되고, 귀금속의 염화물의 수용액을 담체의 세공 내부에 주입한 후 그대로 NaBH_4 수용액을 주입하여 촉매를 환원시키기 때문에 별도의 환원 과정이 필요하지 않을 뿐만 아니라, 환원에 소모되는 시간이 짧다는 장점을 가지고 있다. 또한, 초기 함침법으로 귀금속의 염화물의 수용액을 담체의 세공 내부에 주입하기 때문에 귀금속의 손실이 감소하여 촉매 제조시 원가를 절감할 수 있다는 장점이 있다.

본 발명에 따르면 제조된 촉매는, $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 탈수소화 반응을 수행하는 경우, 기존의 침전법으로 제조한 촉매나 함침법으로 제조하여 소성시킨 후 수소를 이용하여 환원시킨 방법으로 제조한 촉매에 비해 반응 속도를 2~40배 증가시킨다.

본 발명의 다른 특징에 의하면, 액상 반응으로 수행되던 종래와는 달리 화학 반응 열펌프의 흡열 반응을

위한 2-프로탄을 기상 탈수소화 반응을 기상 반응으로 수행하는 방법이 제공된다.

본 발명의 방법에 따르면, 2-프로탄을 기상 탈수소화 반응은 모든 반응 물질을 82.5~120℃의 온도로 예열하여 기화시킨 후, 이것을 본 발명의 촉매가 충전된 통상의 고정층 반응기로 도입시켜서 수행하는 것을 포함한다.

본 발명에 따른 2-프로탄을 기상 탈수소화 반응 방법을 이용하면, 반응 시간에 관계 없이 항상 일정한 반응 속도가 유지되기 때문에 훨씬 유리한 조건으로 반응시킬 수 있다. 본 발명에서는 이와 같이 2-프로탄을 탈수소화 반응을 기상 반응으로 수행함으로써 그 반응 속도를 기존의 액상 반응에 비해 4~6배 향상시켰다.

본 발명을 다음의 실시예를 통하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이들 실시예에만 국한되는 것은 아니다.

[실시예 1]

5 중량%에 해당하는 무게의 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 알루미늄의 세공 부피(0.38 cc/g)에 해당하는 양 만큼의 증류수에 녹여 상온에서 교반시켰다. 이 금속염 용액을 피펫을 이용하여 한 방울씩 당체에 떨어뜨리면서 촉매의 세공에 균일하게 금속염 수용액이 스며들 수 있도록 저어 주었다. 이 과정이 종결되었을 때 촉매를 증류수 48ml에 넣었다. NaBH_4 0.22g을 증류수 58ml에 녹인 후, 분당 0.5ml의 속도로 먼저 만든 용액에 주입하여 환원시켰다. 이렇게 환원시킨 혼합 용액을 거름 종이로 거르고, 충분한 양의 증류수로 세척하였다. 세척된 촉매를 진공로에서 충분히 건조시켰다.

[실시예 2]

실시예 1과 동일한 방법으로 수행하되, 당체로서 알루미늄 대신 활성탄을 사용하였다.

[실시예 3]

실시예 1과 동일한 방법으로 수행하되, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 대신 K_2PtCl_4 를 사용하여 백금 담지 촉매를 제조하였다.

[실시예 4]

실시예 1과 동일한 방법으로 수행하되, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 대신에 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 와 K_2PtCl_4 를 사용하여 루테늄/백금 담지 촉매를 제조하였다.

[실시예 5]

고정층 반응기를 사용하여 2-프로탄을 탈수소화반응 실험을 수행하였다.

실시예 1 내지 4에서 제조한 촉매를 각각 1g씩 고정층 반응기에 채우고 90℃, 상압에서 반응을 수행하였다. 2-프로탄을 이송 펌프를 이용하여 반응 온도와 동일한 온도의 예열기를 통과시켜 모두 기화시킨 후 고정층 반응기에 도입시켜 탈수 소화 반응을 수행하였다.

상기 각 실시예의 반응 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

[표 1]

촉매	반응 속도(mmol/hrg)
실시예 1에서 제조한 촉매	30.0
실시예 2에서 제조한 촉매	43.0
실시예 3에서 제조한 촉매	25.0
실시예 4에서 제조한 촉매	11.5

본 발명의 촉매를 이용한 기상 탈수소화 반응과 비교하기 위해, 별도로 종래의 방법에 따라 촉매를 제조하고 이 촉매를 이용하여 공지된 2-프로탄의 액상 탈수소화 반응을 수행하였다. 반응 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

촉매	반응 속도(mmol/hrg)
침전법으로 제조한 후 NaBH ₄ 로 환원시켜서 제조한 촉매 (알루미늄 중의 Ru 5 중량%)	9.2
초기 합침법으로 제조한 후 소성시키고 수소로 환원시켜서 제조한 촉매 (알루미늄 중의 Ru 5 중량%)	0.5
초기 합침법으로 제조한 후 소성시키고 수소로 환원시켜서 제조한 촉매 (알루미늄 중의 Ru-Pt (1:1) 5 중량%)	6.5
침전법으로 제조한 후 NaBH ₄ 로 환원시켜서 제조한 촉매 (활성탄 중의 Ru 5 중량%)	7.21

[실시예 6]

실시예 1과 동일한 방법으로 수행하되, RuCl₃ · 3H₂O의 양을 변화시키면서 촉매를 제조하였다. 이를 실시예 5의 방법으로 실험하여 얻은 각각의 반응 속도를 표 3에 나타내었다.

[표 3]

Ru 환산 중량 (%)	반응 속도(mmol/hrg)
1	5.5
3	18.0
5	30.0
10	28.0

[실시예 7]

실시예 1과 동일한 방법으로 수행하되 환원제인 NaBH₄의 농도를 변화시키면서 촉매를 제조하였다. 이를 실시예 5의 방법으로 실험하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[표 4]

NaBH ₄ 농도(몰)	반응 속도(mmol/hr g)
0.013	11.0
0.03	14.0
0.045	14.5
0.075	18.0
0.09	25.0
0.1	30.0
0.115	25.5
0.13	16.0

[실시예 8]

실시예 1과 동일한 방법으로 수행하되 환원제인 NaBH₄ 수용액의 주입 속도를 0.3~1.0ml/분으로 변화시키면서 촉매를 제조하였다. 이것을 실시예 5의 방법으로 실험하였다. 이 때의 반응 속도는 30mmol/hr g 정도로 거의 동일한 반응 속도를 나타내었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

루테늄 및 백금으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 귀금속염의 수용액을 담체의 세공에 주입하는 단계와, 상기 귀금속염의 수용액이 주입된 담체의 세공에 NaBH₄ 수용액을 주입하여 환원시키는 단계와, 제조된 촉매를 건조시키는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 2-프로판올 기상 탈수소화 반응용 촉매의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 귀금속염은 염화물이고, 담체 중량에 대하여 3 내지 10 중량%의 양으로 사용되는

것인 방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 당체는 알루미늄 및 활성탄으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 NaBH_4 수용액의 농도가 0.013몰 내지 0.13몰이고, 주입 속도가 분당 0.3 내지 1.0 ml인 것인 방법.

청구항 5

제 1항 내지 제 4항 중 어느 하나의 항에 따른 방법에 의해 제조된 2-프로탄올의 기상 탈수소화 반응용 촉매

청구항 6

화학 반응 열평형을 위한 2-프로탄올의 탈수소화 방법에 있어서, 탈수소화 반응 촉매로서 제 1항 내지 제 4항 중 어느 하나의 항에 따른 방법으로 제조된 촉매를 사용하고, 반응물은 모두 기화된 후에 반응기에 도입시키는 것을 특징으로 하는 화학 반응 열평형을 위한 2-프로탄올의 기상 탈수소화 방법.